

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-68625

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月28日

C 08 G 18/83
C 09 J 3/16
C 09 K 3/10NGV
PHV7311-4J
6681-4J
D-2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにその用途

⑯ 特 願 昭62-211519

⑰ 出 願 昭62(1987)8月27日

優先権主張 ⑱ 1986年8月28日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3629237.0

㉑ 発 明 者 ウインフリート・エム ドイツ連邦共和国、エルクラート、レルヒエンウエーク、メルリング 6

㉒ 発 明 者 トーレ・ポドラ ドイツ連邦共和国、モンハイム、ドイツセルストラッセ、31

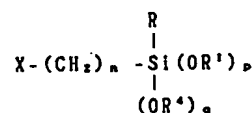
㉓ 出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国、デユツセルドルフーホルトハウゼン、トゲゼルシャフト・ア
ウフ・アクティーン
ヘンケルストラッセ、67

㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ
湿分硬化性ポリウレタン並びにそ
の用途

2. 特許請求の範囲

1) a) OH基を末端に持つ線状のジ- および/または
はトリオールをジイソシアネートと反応させ
てNCO-基を末端に持つ少なくとも2の致平均
NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC
O-基の一部を炭素原子数1~18の線状または
分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキ
ルポリエーテルアルコールと反応させて少な
くとも1で2より少ない致平均NCO-官能度の
ポリウレタンとするかまたはa') OH基を末端に持つ線状のジ- および/また
はトリオールをモノイソシアネートとジイソ
シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を
末端に持つ少なくとも1で2より少ない致平
均NCO-官能度のポリウレタンとし
そしてb) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊
離NCO-基を下記一般式〔式中、Xは $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}^2$ 、 $\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{NHR}^2$ であり、 n' は1または2であり、Rは $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OR}'$ であり、 R' は $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_q-\text{R}^3$ であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数1~10の場合
によっては置換された脂肪族- および/または
は脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、
 R^3 は炭素原子数1~10の場合によっては置換
されたアルキル残基であり、 R^4 は炭素原子数1~4のアルキル残基であり
そして n は1~8で、 n' は1~30で、 p は1以上で
ありそして $q+p$ は2以下を意味する。〕

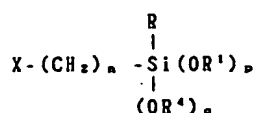
で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン。

- 2) 線状のジ- および/またはトリオールが 300 ~ 6500 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項記載のポリウレタン。
- 3) 線状のジ- および/またはトリオールが 500 ~ 3000 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のポリウレタン。
- 4) 線状のジ- および/またはトリオールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタジオール類、ヒドエロキシステアリアルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコシル化生成物、特にエトキシ化生成物またはプロポキシ化生成物である特許請求の範囲第 1 ~ 3 項

末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離 NCO-基を下記一般式



[式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

$-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{NHR}^2$ であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)_n、-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R² は炭素原子数 1 ~ 10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R² は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル残基であり

の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 5) NCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均 NCO-官能度が 1.2 ~ 1.8 である特許請求の範囲第 1 ~ 4 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 6) モノアルキルポリエーテルアルコールが 1000 ~ 2000 の数平均分子量を有する特許請求の範囲第 1 ~ 5 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 7) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてその NCO-基の一部を炭素原子数 1 ~ 18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

- a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させて NCO-基を

そして

n は 1 ~ 8 で、n' は 1 ~ 30 で、p は 1 以上でありそして q+p は 2 以下を意味する。]

で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法。

- 8) 300 ~ 6500 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

- 9) 500 ~ 3000 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項または第 8 項記載の方法。

- 10) 線状のジ- および/またはトリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタジオール類、ヒドエロキシステアリアルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能

性または三官能性アルコールのアルコキシ化生成物、特にエトキシ化生成物またはプロポキシ化生成物を用いる特許請求の範囲第 7～9 項の何れか一つに記載の方法。

- 11) NCO-基を末端に持つ 1.2～1.8 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンを用いる特許請求の範囲第 7～10 項の何れか一つに記載の方法。
- 12) 1000～2000 の数平均分子量を有するモノアルキルポリエーテルアルコールを用いる特許請求の範囲第 7～11 項の何れか一つに記載の方法。
- 13) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてその NCO-基の一部を炭素原子数 1～18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
- a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/また

されたアルキル残基であり、

R' は炭素原子数 1～4 のアルキル残基であり
そして

n は 1～8 で、m は 1～30 で、p は 1 以上でありそして q+p は 2 以下を意味する。))

で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンを、
場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物と一緒に
シーリング・コンパウンドおよび/または接着剤として用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

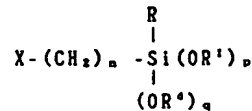
本発明は、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン、その製造方法およびそれを接着剤およびシーリング・コンパウンドに用いることに関する。

遊離 NCO-基を持つ湿分硬化性の一成分ポリウレタン系は塗料、接着剤およびシーリング・コ

はトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離 NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

- (NH-CH₂-CH₂)_n、-NHR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)_n、-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1～10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、
R² は炭素原子数 1～10 の場合によっては置換

ンパウンドの基礎として公知である。ポリウレタン- プレポリマーの NCO-基の一部を、珪素原子の所のアルキル基がイソシアネートに対して反応性の基(例えばメルカプト基、アミン基)を有しているアルコキシシラン類と反応するシステムも公知である(米国特許第 3,627,722 号明細書参照)。この手段によって種々の無機物表面への接合が改善されたと報告されている。しかしながら硬化(架橋)は必ず未反応の遊離 NCO-基の参加下で行われる。

有機官能性アルコキシシラン類と反応したポリウレタンは無機材料に対する多くのプライマーの成分でもある。この場合にも、Si(OR)₃-基が無機物の基体と本来の塗料との間の接着の改善を実現される。更にドイツ特許出願公開第 2,551,275 号明細書には、寧ろアルコキシシラン末端基を介して硬化する自動車用シーリング・コンパウンドが開示されている。この場合、例えば 63 の Shore 硬度を有する硬化物が得られる。

実質的にイソシアネート末端基を介して硬化する一成分。ポリウレタン系は、架橋の間に一部放出される二酸化炭素によって、硬化した物質中にしばしば小さな気泡を発生させる。これに対してSi(OR)₃-基を介しての硬化は原則として気泡を生じない。

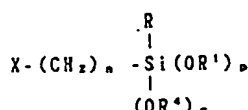
従って、Si(OR)₃-基を有するポリウレタン系は硬化した状態においてあまり弾性のない硬質で且つ脆弱な物質を形成する。それ故に、この状態ではシーリング・コンパウンドの基礎として適していない。何故ならば、多くの用途分野で高いレジリエンスを持つ軟質の弾性物質が要求されているからである。それ故に、例えば上記のドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書に記載された重合体系よりも良好な弾性を持つこの種の系が望ましい。

従って、本発明は、空气中湿分の存在下に気泡を形成することなく硬化しそして気泡を形成しない従来技術で公知の硬化性組成物に比べて良好な弾性を有する、Si(OR)₃-基を末端に持つ

ポリウレタン-プレポリマーを課題としている。

この課題は本発明に従って、

- a) OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
- a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそして
- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

$-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{NHR}^2$ であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)-、-R³ であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1~10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R³ は炭素原子数 1~10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R⁴ は炭素原子数 1~4 のアルキル残基でありそして

n は 1~8 で、n' は 1~30 で、p は 1 以上でありそして q+p は 2 以下を意味する。)

で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を

末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンによって解決される。

本発明で用いられる線状のジ- および/またはトリオールは、好ましくは 300~6500、特に 500~3000 の数平均分子量を有している。特に有利な代表的な化合物には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタジオール類、炭素原子数 14~22 のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、特にヒドエロキシステアリアルアルコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシ化生成物、特にエトキシ化生成物またはプロポキシ化生成物がある。この場合、多くの疎水性および親水性が基本分子に与えることもできる。多官能性アルコールにプロピレンオキサイドを専ら付加させることによって専ら疎水性の分子を得ることも可能で

あり、一方、エチレンオキサイドでの付加あるいは独占的なオキシアルキル化で更に親水性の分子を得ることも可能である。このことは最終的架橋反応の後に形成される巨大分子に影響を及ぼす。

更に、ポリヒドロキシル化合物としてはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の如き低分子量のジカルボン酸と上述のポリオールとより成るポリエステルも用いることができる。

芳香族ジイソシアネートの代表的な化合物としては以下のものが挙げられる：

2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート、特に工業用混合物；p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタリンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート。

脂肪族ジイソシアネートの代表例には特に1,

4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキサメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート並びに、二量体脂肪酸ニトリルを水素化することによって生じるアミン類のホスゲン化によって得られる工業用イソシアネートがある。

モノイソシアネートの代表例としては先ず第一にフェニルイソシアネート、トルイルイソシアネートおよびナフチレンジイソシアネートの如き芳香族系がある。

本発明に従って用いることのできる線状または分枝状脂肪族アルコールとしては特にメタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類およびヘキサノール類並びに、脂肪酸の還元反応によって得られる炭素原子数 8~18の第一アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールおよびオクタデカノール、特にそれ

らの工業用混合物が挙げられる。炭素原子数 4~18のモノアルコールが特に有利である。何故ならばこれらの低級アルコールは水不含の状態で製造することが困難であるからである。

更に、種々の分子量のモノアルキルポリエーテルアルコールも用いることができる。この場合、それらの数平均分子量は1000~2000であるのが有利である。特に有利な代表的化合物は例えばモノブチルプロピレングリコールである。

NCO-基を末端に持つポリウレタンのNCO-官能度が小さければ小さい程、硬化したシラン化最終生成物を益々軟質に調整できる。それ故にNCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が1.8~1.2であるのが有利である。

前述の一般式のアルコキシシランは市販の化合物である。この種の化合物の説明並びにその仕様は、Plueddemann の "Silan Coupling Agents" という表題の本 (Plenum Press、ニューヨーク (1982)) にある。

ポリウレタンの遊離NCO-基と前述の一般式の

アルコキシシランとの反応は例えば米国特許第 3,627,722号明細書が公知の如き触媒の存在下に行うのが有利である。触媒としジブチル錫ジラウレートを用いるのが特に有利である。

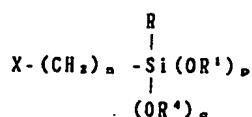
本発明は更に、

a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

- (NH-CH₂-CH₂)_n-NHR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)_q-R³ であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1~10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R³ は炭素原子数 1~10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R⁴ は炭素原子数 1~4 のアルキル残基でありそして

n は 1~8 で、n' は 1~30 で、p は 1 以上でありそして q+p は 2 以下を意味する。)

代表的な硬化触媒は既に記したジブチル錫ジラウレートである。組成物に硬化促進剤として作用する架橋剤、例えばエチルトリアセトキシシランも添加するのが有利である。

本発明を以下に有利な実施例および比較例によって更に詳細に説明する。

実施例 1

加熱できる攪拌式反応器中で窒素ガス雰囲気中で 800 部 (0.8 当量) のポリプロピレングリコール (分子量: 2025) および 150 部 (1.2 当量) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を攪拌しながら 80℃ で反応させる。約 5 時間後に 1.77 % の理論 NCO-基含有量が達成される。その後 150 部 (0.2 当量) のポリプロピレングリコール・モノブチルエーテル (分子量 750) を添加しそして 0.76% の理論 NCO-含有量まで更に反応させる。この値に達した後に 39.2 部 (0.2 当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび 0.23 部のジブチル錫ジラウレートを添加しそして更に 2 時間攪拌する。全ての反応を

で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法にも関する。

更に本発明は、上述のアルコキシシラン基を末端に持つポリウレタンプレポリマー並びに場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物を含有する湿分硬化性接着剤およびシーリング・コンパウンドにも関する。フィラーとしてはイソシアネートに対して不活性の無機化合物、例えばチョークまたは石灰粉、沈降珪酸および/または高熱処理珪酸、ゼオライト、ベントナイト、粉碎した鉱物並びに当業者に知られているその他の無機系フィラーが適している。更に有機系フィラー、特に短いステープルファイバーおよびその類似物も用いることができる。幾つかの用途にとっては、組成物に揺変性を与えるフィラー、例えば PVC の如き膨潤性合成樹脂が特に有利である。

80℃ のもとで行う。その後測定される NCO-含有量は 0.03% より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により 25℃ で 200,000 mPa.s である。

比較例 A

実施例 1 に従う条件のもとで、800 部 (0.8 当量) のポリプロピレングリコール (分子量 2025) および 150 部 (1.2 当量) の MDI から NCO-末端基を持つプレポリマーを製造する。これを第二番目の反応段階に 78.4g (0.4 当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび 0.21 部のジブチル錫ジラウレートと完全に反応させる。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により 25℃ で 240,000 mPa.s である。

実施例 2

実施例 1 に従う条件のもとで、900 部 (0.9 当量) のポリプロピレングリコール (分子量: 2025)、4.5 部 (0.1 当量) のトリメチロールプロパンおよび 212.5 部 (1.7 当量) MDI を反応させて末端に NCO-基を持つプレポリマーを得る (NCO-

含有量: 2.6%)。これに26.25g(0.35 当量) のブタノールを添加しそして1.2 % の理論NCO-含有量を達成した後に68.6部(0.35 当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートを追加する。全ての反応を窒素雰囲気下で80℃にて行う。その後測定されるNCO-含有量は0.03% より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

比較例 B

実施例 2の末端にNCO-基を持つ中間生成物を、137.2 部(0.7当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2 部のジブチル錫ジラウレートと反応させる。その後測定されるNCO-含有量は0.03% より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

実施例 3

実施例 1、2 および 3からの末端にアルコキシシラン基を持つプレポリマーをそれぞれ7.5

重量% のエチルトリアセトキシシランおよび1.5 重量% のジブチル錫ジラウレートと混合しそして空気中湿分にて硬化させる。硬化した生成物の機械的性質を DIN 53504に従って約 2mmの厚さのフィルムにて試験する。

表から、

本発明の末端にアルコキシシラン基を持つポリウレタンが空気に接して硬化した後に顕著に大きい破断時伸び率を示すことが判る。

表

下記実施例の プレポリマー	破断時伸び率 (N/cm ²)	伸び率 (%)
実施例 1	30	150
比較例 A	50	50
実施例 2	10	150
比較例 B	10	25

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史